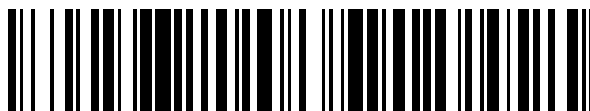


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 781**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2013** E 13186537 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016** EP 2853563

54 Título: **Películas adecuadas para procesamiento BOPP de polímeros con altos XS y alta Tm**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2016

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (50.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT y
ABU DHABI POLYMERS CO. LTD (BOROUGE)
LLC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GLOGER, DIETRICH;
HORILL, THOMAS;
FRANCIS, VIJAY;
SAKKARAIYAPPAN, GURUSAMY;
DIXIT, NIRAJ;
ALASTALO, KAUNO;
VESTBERG, TORVALD y
DEFOER, JOHAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 587 781 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Películas adecuadas para procesamiento BOPP de polímeros con altos XS y alta Tm

La presente invención se relaciona con un nuevo copolímero de propileno que tiene una elevada temperatura de fusión, adecuado para procesamiento de película orientada biaxialmente, un proceso para su fabricación y un polipropileno orientado biaxialmente (BOPP).

Las propiedades de una película de polímero son altamente dependientes de la orientación de las cadenas de polímero dentro de ella. Para muchas aplicaciones se requieren las películas de polímero orientado biaxialmente. Las películas de polímero orientado biaxialmente son preparadas usualmente de recalentamiento de una película de polímero no orientado hasta una temperatura a la cual los cristales funden parcialmente y subsiguiente estiramiento de ella hasta la forma deseada. La película encogida es enfriada reformando los cristales, dejando bloqueada la orientación en su lugar.

El polipropileno es el material de preferencia para muchas aplicaciones de polímeros orientados biaxialmente. El polipropileno tiene que satisfacer tanto las propiedades referidas en el producto final, como también las propiedades requeridas en la fabricación de la película y el proceso de estiramiento. Debido a las propiedades variables requeridas en diferentes productos finales, es deseable una amplia ventana de procesamiento para la fabricación de la película.

El documento WO-A-2012/093098 divulga composiciones de polímero de pf > 150°C, MFR 7.2-8.7 y un contenido de comonomero de hexeno de 4.7 % en peso para películas orientadas biaxialmente.

El documento WO-A-2002/ 51912 divulga composiciones de polímero de propileno con alto contenido de solubles en xileno y altos puntos de fusión pero bajo índice de fusión y contenido de comonomero para láminas de termo formado.

Por ello, es un objeto de la presente invención suministrar polipropileno para la fabricación de películas de polipropileno orientadas biaxialmente con un buen balance entre la capacidad para ser procesada y propiedades mecánicas, en particular, suministrar un polipropileno razonablemente rígido con un comportamiento de estiramiento suave, para la preparación de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), sobre una ventana de procesamiento amplia. Es un objetivo adicional de la presente invención suministrar un proceso para la fabricación de un polipropileno con las propiedades de arriba. Es aún un objetivo adicional de la presente invención suministrar un polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), que comprende un polipropileno con las propiedades de arriba, y un proceso para obtener el mismo.

Los anteriores y otros objetivos son logrados mediante el tema que es sujeto de las reivindicaciones independientes. En las correspondientes reivindicaciones dependientes se definen realizaciones ventajosas de la presente invención.

El hallazgo de la presente invención es un polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) que comprende un copolímero de polipropileno (R-PP) i que tiene

(a) un contenido de comonomero en el intervalo de 0.1 a 3.0 % molar basado en el peso del copolímero de polipropileno (R-PP), en el que el comonomero es etileno,

(b) una rata de flujo en fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133, en el intervalo de 1.0 a 10.0 g/10 min,

(c) una temperatura de fusión Tm de más de 150.0 °C y

(d) un comportamiento isotáctico de no más de 92.0 % medido de acuerdo con espectroscopía ¹³C-RMN. Preferiblemente el copolímero de polipropileno (R-PP) tiene una fracción de solubles en xileno frío (XCS) más bien alta, en el intervalo de 1.0 a 10.0 % en peso, más preferiblemente de 2.0 a 8.0 % en peso, incluso más preferiblemente de 4.0 a 7.0 % en peso, basada en el peso del copolímero de polipropileno (R-PP).

Preferiblemente el copolímero de polipropileno (R-PP) tiene un punto de ablandamiento Vicat A inferior a 155.0 °C, más preferiblemente inferior a 154.0 °C, incluso más preferiblemente inferior a 152.0 °C, aún más preferiblemente inferior a 151.5 °C. En particular se prefiere que el copolímero de polipropileno (R-PP) tenga un punto de ablandamiento Vicat A en el intervalo de 155.0 °C a 145 °C, más preferiblemente de 154.0 °C a 148 °C, incluso más preferiblemente de 152.0 °C a 148.0 °C, aún más preferiblemente de 151.5 °C a 148 °C.

De modo sorprendente, se halló que es posible suministrar un copolímero de propileno más bien suave con una fracción de solubles en xileno frío (XCS) más bien alta y un punto de ablandamiento Vicat A más bien bajo, manteniendo un alto punto de fusión, suministrando así una rigidez suficiente para la fabricación eficiente de

polipropileno orientado biaxialmente (BOPP).

El contenido de comonómero tiene una influencia significativa en las propiedades del copolímero de polipropileno (R-PP). La expresión "comonómero" se refiere a una unidad polimerizable, diferente de propileno. De acuerdo con la presente invención, la cantidad de comonómero debería ser relativamente baja. Se prefiere que el copolímero de polipropileno (R-PP) tenga un contenido de comonómero en el intervalo de 0.1 a 3.0 % molar, preferiblemente de 0.1 a 1.5 % molar, incluso más preferiblemente de 0.2 a 1.0 % molar, aún más preferiblemente de 0.2 a 0.7 % molar.

El comonómero del copolímero de polipropileno (R-PP) es etileno.

Como se explicó arriba, la presente invención está dirigida a un copolímero de propileno más bien suave, adecuado para la producción eficiente de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP). Con objeto de suministrar la rigidez requerida para la fabricación eficiente de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), el copolímero de polipropileno (R-PP) debería tener una temperatura de fusión más bien alta. Se prefiere que el copolímero de polipropileno (R-PP) tenga una temperatura de fusión T_m de más de 150.0 °C, preferiblemente más de 155.0 °C, incluso más preferiblemente por lo menos 158.0 °C, como por lo menos 160 °C. En particular se prefiere que el copolímero de polipropileno (R-PP) tenga una temperatura de fusión T_m en el intervalo de más de 150.0 °C a 170.0 °C, más preferiblemente de más de 155.0 °C a 168.0 °C, incluso más preferiblemente de 158.0 °C a 165.0 °C, como en el intervalo 160.0 a 165.0 °C.

Preferiblemente el copolímero de polipropileno (R-PP) tiene una temperatura de cristalización por debajo de 130.0 °C, más preferiblemente en el intervalo de 100 a 130.0 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 105 a 128.0 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 108 a 125.0 °C.

Se han medido la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización en el copolímero de polipropileno (R-PP) que no contiene agente de formación de núcleo α .

Un hallazgo de la presente invención es que el copolímero de polipropileno (R-PP) de acuerdo con la presente invención tiene un comportamiento isotáctico más bien bajo, que contribuye a la suavidad del copolímero de propileno (R-PP). De acuerdo con ello, se prefiere que el copolímero de polipropileno (R-PP) tenga un comportamiento isotáctico de no más de 93.0 %, más preferiblemente no más de 92.0 %, como 89.0 a 92.0 %, aún más preferiblemente de no más de 91.5 %, como 89.5 a 91.5%, todavía más preferiblemente de no más de 91.0 %; como 89.5 a 91.0 %.

Una característica adicional del copolímero de polipropileno (R-PP) es la baja cantidad de inserciones equivocadas dentro de la cadena de polímero, lo cual indica que el polipropileno es producido preferiblemente en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.

Preferiblemente el copolímero de polipropileno (R-PP) tiene regio defectos 2.1 eritro de igual o inferior a 0.4 % molar, más preferiblemente igual o inferior a 0.2 % molar, aún más preferiblemente de igual o inferior a 0.1 % molar, determinado por espectroscopía ^{13}C -RMN. En una realización especialmente preferida, no son detectables regio defectos 2.1 eritro.

De acuerdo con una realización, el copolímero de polipropileno (R-PP) tiene una rata de flujo en fundido MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133, en el intervalo de 1.0 a 10.0 g/10 min, preferiblemente de 1.0 a 5.0 g/10 min, incluso más preferiblemente de 1.5 a 5.0 g/10 min.

Se prefiere adicionalmente que el copolímero de polipropileno (R-PP) tenga una distribución de peso molecular (MWD) en el intervalo de 3.0 a 10.0, más preferiblemente de desde 3.5 a 8.0, como en el intervalo de 4.0 a 6.0.

Se prefiere que el copolímero de polipropileno no sea un sistema heterofásico, es decir un sistema que comprende una fase matriz cristalina en la cual está dispersa una fase elastomérica. De acuerdo con ello, se prefiere que el copolímero de polipropileno (R-PP) sea monofásico.

La presencia de segundas fases o las denominadas inclusiones, son por ejemplo visibles por microscopía de alta resolución, como microscopía de electrón o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en el DMTA puede verificarse la presencia de una estructura de varias fases, por la presencia de por lo menos dos distintas temperaturas de transición al vidrio.

De acuerdo con una realización preferida, el copolímero de polipropileno (R-PP) tiene una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de -12 a 2 °C, preferiblemente en el intervalo de -10 a 0 °C y/o temperatura de transición al no vidrio inferior a -30 °C, preferiblemente inferior a -25 °C, más preferiblemente inferior a -20 °C.

El copolímero de polipropileno (R-PP) de acuerdo con esta invención comprende preferiblemente, más

preferiblemente consiste en, dos fracciones, es decir una primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

5 Si a continuación se hace referencia a la primera fracción, se entiende la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y si se hace referencia a la segunda fracción, se entiende la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

La expresión "homopolímero de propileno" se refiere a un polipropileno que consiste en por lo menos 99.8 % molar, más preferiblemente 99.8 % en peso de unidades de propileno. Se prefiere que se detecten sólo unidades de propileno en el homopolímero de propileno.

10 De acuerdo con una realización, la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) son los únicos componentes de polímero en el copolímero de polipropileno (R-PP).

15 El contenido de comonomero deberá ser más bien bajo para la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). De acuerdo con ello, el contenido de comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) está en el intervalo de 0.1 a 6.0 % molar, preferiblemente de 0.1 a 5.0 % molar, incluso más preferiblemente de 0.2 a 3.0 % molar, incluso más preferiblemente 0.3 a 1.0 % molar.

El comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) es etileno.

20 En una realización, el copolímero de polipropileno (R-PP) comprende una primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), en las que la relación de peso entre la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) [(R-PP1)/(R-PP2)] está en el intervalo de 70/30 a 30/70, preferiblemente de 60/40 a 40/60.

25 Un hallazgo de la presente invención es que pueden mejorarse las propiedades de los copolímeros de propileno, respecto a las aplicaciones de película de polímero biaxialmente orientado, suministrando copolímeros de propileno que comprenden por lo menos dos fracciones diferentes de propileno, que difieren una de otra en su tasa de flujo en fundido. Así, en una realización preferida el copolímero de polipropileno (R-PP) comprende dos fracciones, una primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), en las que dicha primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) difiere de dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) en la tasa de flujo en fundido.

30 Se prefiere que el copolímero de polipropileno (R-PP) comprenda una primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), en las que la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) tiene una tasa de flujo en fundido mayor que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

De acuerdo con ello, se prefiere que la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) satisfagan juntas la inecuación (Ia), preferiblemente inecuación (Ib), incluso más preferiblemente inecuación (Ic), aún más preferiblemente inecuación (Id)

$$\frac{\text{MFR (R-PP1)}}{\text{MFR (R-PP2)}} \geq 1.5 \quad (\text{Ia})$$

$$1.5 \leq \frac{\text{MFR (R-PP1)}}{\text{MFR (R-PP2)}} \leq 70 \quad (\text{Ib})$$

$$2.0 \leq \frac{\text{MFR (R-PP1)}}{\text{MFR (R-PP2)}} \leq 30 \quad (\text{Ic})$$

35
$$2.5 \leq \frac{\text{MFR (R-PP1)}}{\text{MFR (R-PP2)}} \leq 10 \quad (\text{Id})$$

en las que

MFR (R-PP1) es la tasa de flujo en fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] de la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y

40 MFR (R-PP2) es la tasa de flujo en fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

De modo alternativo o adicionalmente al párrafo previo, el copolímero de polipropileno (R-PP) y la segunda

fracción de copolímero de propileno (R-PP2) satisfacen juntos la inequación (IIa)), preferiblemente inequación (IIb), incluso más preferiblemente inequación (IIc), aún más preferiblemente inequación (IIId)

$$\frac{\text{MFR (R-PP1)}}{\text{MFR (R-PP)}} \geq 1.3 \quad (\text{IIa})$$

$$1.3 \leq \frac{\text{MFR (R-PP1)}}{\text{MFR (R-PP)}} \leq 20 \quad (\text{IIb})$$

$$1.5 \leq \frac{\text{MFR (R-PP1)}}{\text{MFR (R-PP)}} \leq 15 \quad (\text{IIc})$$

$$1.7 \leq \frac{\text{MFR (R-PP1)}}{\text{MFR (R-PP)}} \leq 10 \quad (\text{IIId})$$

5 en las que MFR (R-PP) es la tasa de flujo en fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] del copolímero de polipropileno (R-PP) y MFR (RPP1) es la tasa de flujo en fundido MFR₂ (230°C) [g/10 min] de la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1).

Así, se prefiere especialmente que

10 (a) la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) tenga una tasa de flujo en fundido MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 2.0 a 15.0 g/10 min, preferiblemente de 3.0 a 10.0 g/10 min, incluso más preferiblemente de 3.0 a 8.0 g/10 min, aún más preferiblemente de 3.5 a 7.5,

y/o

15 (b) la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tenga una tasa de flujo en fundido MFR₂ (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133, en el intervalo de 0.1 a 5.0 g/10 min, preferiblemente de 0.5 a 3.0 g/10 min, incluso más preferiblemente de 0.8 a 2.5 g/10 min, con la condición de que la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) tenga una mayor tasa de flujo en fundido que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

20 Como se mencionó arriba, la presente invención está dirigida a un copolímero de propileno (R-PP) más bien suave (que comprende preferiblemente una fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y una fracción de copolímero de propileno (R-PP2)) que comprende una cantidad más bien baja de comonomero. Con objeto de suministrar un copolímero de propileno (R-PP) con la suavidad deseada, se aprecia que el comportamiento isotáctico del copolímero de propileno (R-PP) es más bien bajo. Así, se prefiere que sus fracciones de polímero muestren un bajo comportamiento isotáctico. Así se prefiere que la fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) tenga un comportamiento isotáctico de no más de 93.0 %, más preferiblemente no más de 92.0 %, como 89.0 a 92.0 %, aún más preferiblemente de no más de 91.5 %, como 89.5 a 91.5%, todavía más preferiblemente de no más de 91.0 %; como 89.5 a 91.0 %.

25 Preferiblemente, la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) tiene regio defectos 2,1 eritro iguales o inferiores a 0.4 % molar, más preferiblemente iguales o inferiores a 0.2 % molar, aún más preferiblemente iguales o inferiores a 0.1 % molar, determinados por espectroscopía ¹³C-RMN. En una realización especialmente preferida no se detectan regio defectos 2,1 eritro.

30 Preferiblemente, el copolímero de polipropileno (R-PP) no comprende agente de formación de núcleo α.

35 El copolímero de polipropileno (R-PP), como se define en la presente invención, puede contener hasta 5.0 % en peso de los aditivos usuales en el campo a los cuales pertenece el presente documento, como antioxidantes, agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo. Preferiblemente el contenido de aditivos es inferior a 3.0 % en peso, como inferior a 1.0 % en peso. Generalmente, tales aditivos están disponibles comercialmente y son descritos, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.

40 La presente invención se relaciona también con un proceso para la preparación de un copolímero de polipropileno (R-PP) que comprende una primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). En particular, un proceso de dos etapas para la preparación de un copolímero de polipropileno (R-PP) que comprende una primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

Incluso aunque la presente invención se relaciona con un proceso de dos etapas para la preparación de un copolímero de polipropileno (R-PP), debería entenderse que el proceso puede contener etapas de polimerización adicionales a las dos etapas divulgadas. Puede contener por ejemplo etapas adicionales de polimerización, tales como una etapa de prepolimerización, en tanto el polímero producido en tales etapas adicionales no influya de manera sustancial en las propiedades del copolímero de propileno (R-PP). Además, bien sea una o las dos etapas de polimerización divulgadas pueden ser conducidas como dos o más subetapas, con la condición de que la fracción de polímero producido en cada una de las etapas, así como su mezcla, se ajusten a la descripción del polímero de la respectiva etapa. Sin embargo, se prefiere conducir cada una de las etapas de polimerización como una etapa individual de polimerización. Por ello, en una realización preferida el proceso de polimerización consiste en dos etapas de polimerización, que pueden ser precedidas por una etapa de prepolimerización.

Así, se prefiere, que el proceso para la preparación de un copolímero de polipropileno (R-PP) que comprende una primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), sea un proceso secuencial de polimerización que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie, en el que dicho proceso comprende los pasos de

(a) polimerizar el propileno en un primer reactor (R-1) para obtener así dicha primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1),

(b) transferir dicha primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y los comonómeros que no reaccionaron desde el primer reactor (R-1) hasta un segundo reactor (R-2),

(c) alimentar a dicho segundo reactor (R-2)

(c1) propileno y

(c2) etileno

(d) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicha primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1)

(d1) propileno y

(d2) etileno

obteniendo dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), es decir obteniendo dicho copolímero de polipropileno (R-PP) que comprende dicha primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), en el que la polimerización tiene lugar en presencia de un sistema de catalizador sólido (SCS), donde dicho sistema de catalizador sólido (SCS) comprende

(i) un metal de transición (TM) seleccionado de uno de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente grupo 4 de la tabla periódica (IUPAC), incluso más preferiblemente Ti,

(ii) un metal que es seleccionado de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica de IUPAC), preferiblemente Mg,

(iii) un donante interno de electrones (ID)

(iv) un cocatalizador (Co), como un compuesto de aluminio, y

(v) un donante externo (ED), como un compuesto de organosilano, especialmente un compuesto de hidrocarbiloxi silano.

Como se indica arriba, el copolímero de polipropileno (R-PP) presente es producido en un proceso de polimerización secuencial. El término "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de polipropileno (R-PP) es producido en por lo menos dos reactores conectados en serie. Más precisamente, el "término proceso de polimerización secuencial" indica en el presente documento que el polímero del primer reactor (R-1), es decir la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1), es transportado directamente con los comonómeros que no reaccionaron hasta el segundo reactor (R-2), en el cual se produce la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). De acuerdo con ello, un aspecto del presente proceso es la preparación del copolímero de polipropileno (R-PP) en dos reactores diferentes, en el que el material de reacción del primer reactor (R-1) es transportado directamente al segundo reactor (R-2), y así el copolímero de polipropileno (R-PP) comprende dos fracciones diferentes, es decir la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). De acuerdo con ello, el presente proceso comprende por lo menos un primer reactor (R-1) y un segundo reactor (R-2). En una realización específica, el proceso actual consiste en dos reactores de polimerización (R-1) y (R-2). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Así, en el caso en que el proceso consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye

la opción de que todo el proceso comprenda por ejemplo un paso de prepolimerización en un reactor de prepolimerización, como se explicó arriba. El término "consiste en" es solamente una forma cerrada en vista del reactor principal de polimerización.

5 Preferiblemente, la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) preparada en la primera etapa, es decir etapa (a), tiene una rata de flujo en fundido MFR_2 (230 °C) como se definió arriba. Si la rata de flujo en fundido MFR_2 (230 °C) excede el intervalo definido, se requeriría una cantidad aumentada de hidrógeno y consecuentemente también un paso de separación para remover el exceso de hidrógeno. Sin aquel paso adicional de separación, no sería posible alcanzar la rata deseada de flujo en fundido en la segunda etapa de polimerización. Por otro lado, si la rata de flujo en fundido es demasiado baja, se obtendría un copolímero de propileno (R-PP) con una distribución estrecha de peso molecular y así propiedades inaceptables de polímero.

10 El primer reactor (R-1) es preferiblemente un reactor de pasta (SR) y puede ser cualquier reactor continuo o reactor de tanque en lote con agitación simple o reactor de bucle que opera en masa o en pasta. En masa indica una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos 60 % (p/p), preferiblemente por lo menos 80 % (p/p), incluso más preferido por lo menos 95 % p/p, aún más preferiblemente por lo menos 98 % (p/p).

15 El segundo reactor (R-2) y cualquier reactor subsiguiente son preferiblemente reactores en fase gaseosa (GPR). Tales reactores en fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor con mezcla mecánica o de lecho fluido. Preferiblemente los reactores en fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido con velocidades de gas de por lo menos 0.2 m/seg. Así, se aprecia que al reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo lecho fluido.

20 De acuerdo con una realización, el primer reactor (R-1) es reactor de pasta (SR), preferiblemente un reactor (en masa) de bucle (LR) y/o el segundo reactor (R-2) es un reactor en fase gaseosa (GPR).

Un proceso preferido de varias etapas es un proceso "de bucle en fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo en la literatura de patentes, tal como en EP 0 887 379 o en WO 92/12182.

25 La temperatura en la primera etapa de polimerización, es decir paso (a), en el primer reactor (R-1), preferiblemente en el reactor de pasta (SR), como en el reactor de bucle (LR), está típicamente en el intervalo de 65 °C a 100 °C, preferiblemente en el intervalo de 70 °C a 95 °C.

La presión de la primera etapa de polímero, es decir el paso (a), en el primer reactor (R-1), preferiblemente en el reactor de pasta (SR), como en el reactor de bucle (LR), está típicamente en el intervalo de 25 bar a 100 bar, preferiblemente 30 bar a 80 bar.

30 Típicamente, el hidrógeno es alimentado de manera ajustada para mantener una relación constante hidrógeno a propileno dentro del reactor de pasta (SR), como en el reactor de bucle (LR). La relación es mantenida en tal, hasta que se obtiene un homopolímero con la rata deseada de flujo en fundido. Mientras el valor real de la relación de hidrógeno requerido a propileno depende, entre otros, del catalizador y condiciones de polimerización, se ha hallado que se han obtenido buenos resultados con una relación en el intervalo de 0.15 mol/kmol a 3.0 mol/kmol, preferiblemente de 0.2 mol/kmol a 2.0 mol/kmol. El hidrógeno puede ser añadido de una manera conocida per se.

35 A continuación se transfiere la mezcla de reacción de la primera etapa de polimerización, es decir paso (a), en el primer reactor (R-1), preferiblemente en el reactor de pasta (SR), como en el reactor de bucle (LR) a la segunda etapa de polimerización, es decir paso (b), en el segundo reactor (R-2), preferiblemente el reactor en fase gaseosa (GPR-1).

40 En la segunda etapa de polimerización se forma una mezcla de polímero que comprende la primera fracción de homopolímero de propileno (RPP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). Esto es hecho introduciendo las partículas de la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1), que contienen catalizador activo disperso en ellas, es decir paso (b), junto con propileno y comonómero adicionales, es decir paso (c), a la segunda etapa de polimerización (en el segundo reactor (R-2)). Esto hace que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) se forme sobre las partículas que contienen la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1). La segunda etapa de polimerización es conducida en el segundo reactor (R-2).

Respecto al contenido de comonómero en la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), se hace referencia a lo mencionado arriba.

50 El contenido del comonómero en la segunda etapa de polimerización (el segundo reactor (R-2)) es controlado para obtener el contenido deseado de comonómero en la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y en el copolímero de polipropileno (R-PP), respectivamente. Preferiblemente el contenido de comonómero en la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) está en el intervalo de 0.1 a 6.0 % molar, preferiblemente de 0.1 a 5.0 % molar, incluso más preferiblemente de 0.2 a 3.0 % molar, incluso más preferiblemente 0.3 a 1.0 % molar.

La temperatura en la segunda etapa de polimerización, es decir paso (d), en el segundo reactor (R-2), preferiblemente en el reactor de fase gaseosa (GPR-1), está típicamente en el intervalo de 50 °C a 100 °C, preferiblemente de 65 °C a 90 °C, más preferiblemente de 80 °C a 95 °C.

5 La presión en la segunda etapa de polimerización, es decir paso (d), en el segundo reactor (R-2), preferiblemente reactor en fase gaseosa (GPR-2), está típicamente en el intervalo de 10 bar a 40 bar, preferiblemente 15 bar a 30 bar.

10 También puede ser necesario introducir hidrógeno adicional en la segunda etapa de polimerización, es decir paso (d), para controlar la rata de flujo en fundido de la mezcla de polímero. De manera adecuada, se controla la alimentación de hidrógeno para mantener constante una relación hidrógeno a propileno en el gas de fluidización. La relación real depende del catalizador. Se han obtenido buenos resultados manteniendo la relación dentro del intervalo de 0.2 mol/kmol a 10 mol/kmol, preferiblemente de 0.5 mol/kmol a 5 mol/kmol. Puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida por se.

15 El tiempo promedio de residencia puede variar en ambas zonas del reactor. En una realización del proceso para producir el copolímero de polipropileno (R-PP), el tiempo de residencia en el primer reactor (R-1) está en el intervalo de 0.2 horas a 4 horas, por ejemplo 0.3 horas a 1.5 horas y el tiempo de residencia en el segundo reactor (R-2) estará en general en el intervalo de 0.2 horas a 6.0 horas, como 0.5 horas a 4.0 horas.

20 Usualmente la rata de flujo en fundido del polipropileno preparado en la primera etapa de polimerización, es ajustada para que sea inferior a la rata de flujo en fundido del polipropileno preparado en la segunda etapa de polimerización. De acuerdo con la presente invención, se ha hallado de manera sorprendente que puede obtenerse un copolímero de polipropileno (R-PP) con propiedades mejoradas, cuando la rata en fundido de la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1), preparado en la primera etapa de polimerización (primer reactor (R1)), es ajustada para que sea mayor que la rata de flujo en fundido de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) preparado en la segunda etapa de polimerización (segundo reactor (R2)). En otras palabras, un proceso inverso respecto al ajuste de las ratas de flujo en fundido de los polímeros preparados en las etapas individuales de polimerización, puede dar composiciones de polímero con propiedades mejoradas.

Respecto a las ratas preferidas de flujo en fundido de la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), se hace referencia a lo descrito arriba.

30 Una realización del proceso abarca una prepolimerización (P) antes de la polimerización en el primer reactor (R-1). La prepolimerización (P) puede ser conducida en el primer reactor (R-1), sin embargo se prefiere que la prepolimerización (P) tenga lugar en un reactor separado, denominado reactor de prepolimerización (P-R). Un reactor de prepolimerización es de menor tamaño comparado con el primer (R-1) y segundo (R-2) reactor, respectivamente. Preferiblemente, el volumen de reacción del reactor de prepolimerización (P-R) estará entre 5 % y 30 % del volumen de reacción del primer reactor (R-1). En dicho reactor de prepolimerización (P-R), se ejecuta la prepolimerización (P) en masa o pasta, como se definió para el primer reactor (R-1) arriba.

35 Además se aprecia que la temperatura de prepolimerización es más bien baja, es decir igual o inferior 50 °C, más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 10 °C a igual o inferior a 50 °C, aún más preferiblemente de 12 °C a 45 °C, incluso más preferiblemente de 15 °C a 40 °C, como de 18 °C a 35 °C.

40 La presión durante la prepolimerización puede estar en el intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente de 25 bar a 75 bar, como de 30 a 70 bar. Los tiempos promedio de residencia pueden variar en el intervalo de 0.1 horas a 1.5 horas, como de 0.2 horas y 1.0 horas.

De acuerdo con ello, se prefiere un proceso en el que el primer reactor (R-1) es un reactor de pasta (SR), preferiblemente un reactor de bucle (LR), y/o el segundo reactor (R-2) es un reactor de fase gaseosa (GPR-1).

45 De acuerdo con una realización, se ajusta la división de reactor respecto a las etapas individuales de polimerización, de una manera tal que se obtiene una relación de peso específico entre la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). Se prefiere que la relación de peso entre la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) [(R-PP1)/(R-PP2)] está en el intervalo de 70/30 a 30/70, más preferiblemente en el intervalo de 60/40 a 40/60.

El sistema de catalizador sólido (SCS)

50 Un catalizador tipo Ziegler-Natta usado típicamente en la presente invención para polimerización de propileno es un catalizador Ziegler-Natta estereoespecífico de alto rendimiento. El catalizador puede estar soportado sobre un soporte de partícula o estar soportado en sí mismo, es decir el catalizador no está soportado en un soporte externo. Los componentes especialmente útiles de catalizador sólido son aquellos divulgados en WO-A-03/000757, WO-A-

03/000754 y WO-A-004/029112. Estos catalizadores son catalizadores sólidos de partículas esféricas con estructura compacta y baja área superficial. Además, estos catalizadores están caracterizados por una distribución uniforme de sitios catalíticamente activos a través de las partículas de catalizador.

Se prefiere que el sistema de catalizador sólido (SCS) comprenda

- 5 (i) un metal de transición (TM) seleccionado de uno de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente grupo 4 de la tabla periódica (IUPAC), incluso más preferiblemente Ti,
- (ii) un metal que es seleccionado de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente Mg,
- (iii) un donante interno de electrones (ID)
- (iv) un cocatalizador (Co), como un compuesto de aluminio, y
- 10 (v) un donante externo (ED), como un compuesto de organosilano especialmente un compuesto de hidrocarbiloxi silano.

En otras palabras, se prefiere un catalizador tipo Ziegler-Natta en forma de un sistema de catalizador sólido (SCS) cuando comprende, como componentes esenciales, un metal que es seleccionado de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente Mg, un metal de transición (TM) seleccionado de unos de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente del grupo 4 de la tabla periódica (IUPAC), incluso más preferiblemente Ti, un cocatalizador (Co), preferiblemente un compuesto de aluminio y un donante externo (ED), preferiblemente un compuesto de organosilano, incluso más preferiblemente un compuesto de hidrocarbiloxi silano.

Estos compuestos pueden estar soportados sobre un soporte de partícula. Este compuesto de partícula es usualmente un óxido inorgánico tal como óxido de silicio u óxido de aluminio, o, un haluro inorgánico, tal como haluro de magnesio. También es posible que el sistema de catalizador sólido (SCS) este soportado en sí mismo, es decir las partículas de catalizador no están soportadas sobre un soporte externo, sino que son preparadas a través del método de emulsión-solidificación o a través del método de precipitación.

Son sistemas de catalizador sólidos (SCS) particularmente útiles aquellos divulgados en los documentos WO-A-2003/000757, WO-A-2003/000754, WO-A-2004/029112 y WO2007/137853. Estos catalizadores son sistemas de catalizador sólidos (SCS) de partículas esféricas con estructura compacta y baja área superficial de las partículas. Además, estos sistemas de catalizador sólidos (SCS) se caracterizan por una distribución uniforme de sitios catalíticamente activos a través de las partículas de catalizador.

De acuerdo con una realización preferida, el sistema de catalizador sólido (SCS) es preparado a través del método de emulsión-solidificación, donde no se requiere soporte externo. la fase dispersa en forma de gotas líquidas de la emulsión, forma el catalizador el cual es transformado en el sistema de catalizador sólido (SCS) durante el paso de solidificación.

Así, en una realización especialmente preferida de la presente invención, el sistema de catalizador sólido (SCS) es preparado mediante un proceso que comprende:

- 35 - preparación de una solución de un complejo (C) de metal, preferiblemente un complejo de magnesio, mediante reacción de un compuesto alcoxi metálico preferiblemente un compuesto de alcoxi magnesio y un donante interno (ID) o un precursor del mismo (P-ID) en un medio de reacción líquido aromático C₆-C₁₀;
- reacción de dicho complejo (C) de metal, preferiblemente complejo de magnesio, con un compuesto de metal de transición que comprende el metal de transición (TM), preferiblemente un compuesto de titanio tetravalente, incluso más preferiblemente TiCl₄, a una temperatura mayor a 10 °C y menor a 50 °C para producir una emulsión de una fase dispersa más densa que tiene una relación molar TM/metal de 0.1 a 10, en una fase continua que tiene una relación molar TM/metal de 10 a 100; y
- 40 - agitación de la emulsión, opcionalmente en presencia de un estabilizante de emulsión y/o agente para minimizar la turbulencia, con objeto de mantener las gotas de dicha fase dispersa dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm.

45 Las partículas de catalizador son obtenidas después de la solidificación de dichas gotas de la fase dispersa mediante calentamiento, preferiblemente a una temperatura de 80 °C a 110 °C. En dicho proceso se añade un cocatalizador (Co), preferiblemente un compuesto de alquil aluminio de la fórmula AlR_{3-n}X_n, donde R es un grupo alquilo y/o un grupo alcoxi de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, X es un halógeno y n es 0, 1 o 2, y es puesto en contacto con las gotas de la fase dispersa de la emulsión agitada. De modo alternativo, el compuesto de alquilaluminio de la fórmula AlR_{3-n}X_n, es puesto en contacto con las partículas solidificadas en el paso de lavado, antes la recuperación de las partículas sólidas finales.

Como se indicó arriba, el sistema de catalizador sólido (SCS) también comprende un donante interno (ID). Son donantes internos (ID) adecuados, entre otros, ésteres de ácidos carboxílicos, como ftalatos, citraconatos, y succinatos. También pueden usarse compuestos de silicio que contienen oxígeno o nitrógeno. Una clase de compuestos que es adecuada para ser usada como un donante interno (ID) en el método de fabricación arriba descrito de catalizador son los ésteres o diésteres de ácidos carboxílicos aromáticos. Ellos pueden ser formados in situ por reacción de un cloruro de ácido o cloruro de diácido carboxílico aromático con un alcohol $C_2 - C_{16}$ y/o diol. Un compuesto especialmente preferido para ser usado como un donante interno es di-2-etilhexil ftalato.

El cocatalizador (Co) usado en combinación con el compuesto de metal de transición comprende típicamente un compuesto de aluminio, preferiblemente un compuesto de alquil aluminio. El compuesto de aluminio es preferiblemente trialquil aluminio tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutil aluminio o tri-n-octilaluminio. Sin embargo, el compuesto de aluminio puede ser también un haluro de alquil aluminio, tal como cloruro de dietil aluminio, cloruro de dimetilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio. El cocatalizador (Co) puede ser también una mezcla de dos o más de los compuestos arriba mencionados. El trietilaluminio es un compuesto de alquil aluminio especialmente preferido para ser usado como un cocatalizador (Co). El alquil aluminio es introducido preferiblemente para alcanzar una relación deseada de aluminio a metal de transición (TM), preferiblemente titanio. Las relaciones adecuadas dependen del catalizador y están dentro del intervalo de 30 a 1000 mol/mol, tal como 50 a 800 mol/mol.

Como se indicó arriba, el sistema de catalizador sólido (SCS) comprende también un donante externo (ED). Se conocen en la técnica donantes externos (ED) adecuados e incluyen éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos. A este respecto, se prefieren compuestos de organosilano, en particular hidrocarbiloxi silano. A este respecto, se prefieren particularmente compuestos de organosilano que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR, o Si-NR₂, que tienen silicio como el átomo central, y R es un alquilo, alqueno, arilo, ariloalquilo o cicloalquilo con 1-20 átomos de carbono. Estos compuestos son conocidos en la técnica. El donante externo (ED) puede ser también una mezcla de dos o más compuestos de los arriba mencionados.

De acuerdo con una realización, el donante externo comprende, preferiblemente consiste en, dicitopentildimetoxisilano y/o ciclohexilmetildimetoxisilano. Típicamente, el compuesto de organosilano es introducido para mantener una relación molar deseada entre alquil aluminio y el compuesto de silano. Preferiblemente el sistema de catalizador sólido (SCS) comprende un cocatalizador (Co) con un compuesto de aluminio y un donante externo (ED) en la relación molar [Al/(ED)] en el intervalo de 3 a 800, preferiblemente de 10 a 200.

Se encontró de manera sorprendente que mediante el ajuste cuidadoso de la relación molar entre cocatalizador (Co) y metal de transición (TM), cocatalizador (Co) y donante externo (ED) y donante externo (ED) y metal de transición (TM), puede obtenerse un copolímero de polipropileno (R-PP) con propiedades mejoradas.

Así, se prefiere que el sistema de catalizador sólido (SCS) comprenda un cocatalizador (Co) y un metal de transición (TM) en la relación molar [(Co)/(TM)] por encima de 95, preferiblemente en el intervalo de por encima de 95 a 250, incluso más preferiblemente de 100 a 200, aún más preferiblemente de 100 a 150.

Además, se prefiere que el sistema de catalizador sólido (SCS) comprenda un cocatalizador (Co) y un donante externo (ED) en la relación molar [(Co)/(ED)] por encima de 50, preferiblemente en el intervalo de por encima de 50 a 250, incluso más preferiblemente de 100 a 200, aún más preferiblemente de 100 a 150.

Además, se prefiere que el sistema de catalizador sólido (SCS) comprenda un donante externo (ED) y un metal de transición (TM) en la relación molar [(ED)/(TM)] por debajo de 10, preferiblemente por debajo de 5, incluso más preferiblemente en el intervalo de 5 a 0.5, aún más preferiblemente de 2 a 0.5, más preferiblemente de 1.5 a 0.8.

De acuerdo con una realización, el sistema de catalizador sólido (SCS) comprende un donante externo (ED) y un metal de transición (TM) en la relación molar [(ED)/(TM)] de 1.0.

Entre otros, en WO-A-87/07620, WO-A-92/21705, WO-A-93/11165, WO-A-93/11166, WO-A-93/19100, WO-A-97/36939, WO-A-98/12234, WO-A-99/33842, WO-A-03/000756, WO-A-03/000757, WO-A-03/000754, WO-A-03/000755, WO-A-2004/029112, WO-A-92/19659, WO-A-92/19653, WO-A-92/19658, US-A-4382019, US-A-4435550, US-A-4465782, US-A-4473660, US-A-4560671, US-A-5539067, US-A-5618771, EP-A-45975, EP-A-45976, EP-A-45977, WO-A-95/32994, US-A-4107414, US-A-4186107, US-A-4226963, US-A-4347160, US-A-4472524, US-A-4522930, US-A-4530912, US-A-4532313, USA-4657882, US-A-4581342 y US-A-465788 se muestran ejemplos de catalizadores y compuestos de catalizadores adecuados.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención está dirigida a un polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) que comprende por lo menos 50 % en peso de un copolímero de polipropileno (R-PP) como se describió arriba, preferiblemente por lo menos 70 % en peso, aún más preferiblemente por lo menos 85 % en peso, todavía más

preferiblemente por lo menos 95 % en peso. De acuerdo con una realización preferida, el polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) consiste en un copolímero de polipropileno (R-PP) como se describió arriba. En particular, un polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) que comprende un copolímero de polipropileno (R-PP) como se describió arriba, preparado de acuerdo con el proceso como se describió arriba.

5 De acuerdo con otro aspecto, la presente invención está dirigida a un proceso para la preparación de un polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), que comprende los pasos de

(a) preparación de un copolímero de polipropileno (R-PP) como se describió arriba

(b) preparación de una película que comprende el copolímero de polipropileno (R-PP),

(c) orientación biaxial de la película.

10 A continuación se describen en más detalle el proceso de extrusión para la preparación de película de polímero y el proceso de orientación de la película de polímero.

El copolímero de polipropileno (R-PP) es extrudido a pellas o gránulos como es conocido en la técnica. Para el paso de extrusión se usa preferiblemente un extrusor de doble tornillo en corrotación.

15 La preparación de la película de acuerdo al paso (b) son producidos de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica. De acuerdo con ello, la película que comprende el copolímero de polipropileno (R-PP) es preparada mediante un proceso de película moldeada o un proceso de película soplada, como es conocido en la técnica.

Preferiblemente el copolímero de polipropileno (R-PP) es el único polímero dentro de la película del paso (b). De acuerdo con ello, la película puede contener aditivos pero preferiblemente no otro polímero. Así, la parte remanente hasta 100.0 % en peso puede ser lograda con aditivos conocidos en la técnica, como antioxidantes. Sin embargo, esta parte remanente no será mayor de 5.0 % en peso, preferiblemente no mayor de 2.0 % en peso, como no mayor de 1.0 % en peso, dentro de la película de polímero. De acuerdo con ello, la película de polímero comprende preferiblemente más de 95.0 % en peso, más preferiblemente más de 98.0 % en peso, como más de 99.0 % en peso, del copolímero de polipropileno (R-PP), como se define aquí.

25 Además, se prefiere que de la película del paso (b) se prepare polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), es decir se someta la película a un proceso de estiramiento, obteniendo con ello polipropileno orientado biaxialmente (BOPP).

Preferiblemente el polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), tiene una relación de estiramiento en dirección de máquina de por lo menos 3.0 y un relación de estiramiento en dirección transversal de por lo menos 3.0. Tales relaciones son apreciadas en la medida que las películas de polipropileno orientadas biaxialmente comerciales tienen que poderse estirar por lo menos hasta la extensión definida arriba, sin ruptura. La longitud de la muestra aumenta durante el estiramiento en dirección longitudinal y la relación de estiramiento en dirección longitudinal es calculada de la relación de longitud presente sobre la longitud de la muestra original.

35 A continuación, se estira la muestra en dirección transversal, incrementando de ese modo el ancho de la muestra. Con esto, se calcula la relación de estiramiento a partir del ancho presente de la muestra sobre el ancho original de la muestra.

Preferiblemente la relación de estiramiento en dirección de máquina del polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) varía de 3.5 a 8.0. La relación de estiramiento en dirección transversal del polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), varía preferiblemente de 4.0 a 15.0. El rango de temperatura durante el estiramiento está generalmente en el intervalo de 100 °C a 180 °C.

40 El polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) puede ser preparado mediante métodos convencionales de estiramiento conocidos en la técnica.

En un proceso se aplica el método del tendedor. El método del tendedor es en particular un método en el cual el copolímero de polipropileno (R-PP), como se define aquí, es extrudido en fundido desde un dado de rendija tal como un dado en T, y enfriado sobre un tambor de enfriamiento para obtener una lámina no estirada. Dicha lámina es precalentada por ejemplo con un rodillo metálico calentado y luego estirada en la dirección longitudinal, entre una pluralidad de rodillos sobre los cuales se establece una diferencia en velocidades periféricas y luego ambos bordes son agarrados con pinzas y la lámina estirada en dirección transversal en un horno, por medio de un tendedor, dando como resultado una película orientada biaxialmente. Preferiblemente, la temperatura de dicha lámina estirada durante el estiramiento longitudinal, es controlada de modo que está dentro del intervalo de temperatura del punto de fusión del copolímero de polipropileno (RPP) como se definió aquí.

Así, de acuerdo con otro aspecto, la presente invención está dirigida al uso de un copolímero de polipropileno (R-

PP) como se describió arriba, en la preparación de un polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) como se describió arriba.

A continuación se ilustra en más detalle la presente invención, por medio de ejemplos.

Ejemplos

5 A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación aplican para la descripción general de arriba de la invención, incluyendo las reivindicaciones así como los ejemplos de abajo, a menos que se defina de otro modo.

Cuantificación de la microestructura por espectroscopía RMN

10 Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar el comportamiento isotáctico, regioregularidad y contenido de comonomero de los polímeros. Se registraron espectros cuantitativos $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en el estado de solución usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 RMN que operaba a 400.15 y 100.62 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando una sonda de cabeza de ^{13}C de temperatura extendida de 10 mm optimizada, a 125°C usando gas nitrógeno para toda la

15 neumática. Para homopolímeros de polipropileno se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de muestra en un bloque caliente, el tubo de RMN fue calentado adicionalmente en un horno rotatorio por al menos 1 hora. Después de la inserción dentro del magneto se giró el tubo hasta 10 Hz. Este ajuste fue elegido primariamente por la elevada resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de comportamiento táctico (Busico, V.,

20 Cipullo, R., Prog. Polim. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó excitación de uso individual estándar, usando el esquema de desacoplamiento NOE y bi-nivel WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 8192 (8k)

25 transitorios por espectro.

Para copolímeros de etileno-propileno se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con acetilacetato de cromo-(III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en solvente {singh09}. Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de muestra en un bloque caliente, se calentó adicionalmente el tubo RMN en un horno rotatorio por al menos 1 hora. Después de la inserción dentro del magneto se giró el tubo hasta 10 Hz. Este ajuste fue elegido primariamente por la elevada resolución cuantitativamente necesaria para la cuantificación exacta del contenido de etileno. Se empleó excitación de pulso individual estándar sin NOE, usando un ángulo optimizado de punta, retardo de ciclo repetido de 1 s y un esquema de desacoplamiento bi-nivel WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V.,

30 Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro. Los espectros cuantitativos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN fueron procesados, integrados y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes de las integrales usando programas de computador patentados.

Para copolímeros de etileno-propileno se referenciaron indirectamente todos los desplazamientos químicos al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm usando el desplazamiento químico del solvente. Esta aproximación permitió hacer una referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente.

Para homopolímeros de polipropileno, para todos los desplazamientos químicos se hace referencia interna a la pentada de metilo isotáctico (mmmm) a 21.85 ppm.

Se observaron señales características correspondientes a regio defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o comonomeros.

Se cuantificó la distribución de comportamiento táctico, a través de la integración de la región de metilo entre 23.6-19.7 ppm, haciendo corrección para cualquier sitio no relacionado con estereo secuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polim. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

50

Específicamente, se corrigió la influencia de regio defectos y comonomero sobre la cuantificación de la distribución de comportamiento táctico, mediante sustracción de regio defecto representativo e integrales de comonomero de las regiones integrales específicas de las estereo secuencias.

El comportamiento isotáctico fue determinado al nivel de la pentada y se reportó como el porcentaje de secuencias de pentada isotáctica (mmmm) respecto a todas las secuencias de pentada:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las pentadas})$$

5 La presencia de regio defectos 2,1 eritro fue indicada por la presencia de los dos sitios metilo a 17.7 y 17.2 ppm y confirmada por otros sitios característicos.

No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

Se cuantificó la cantidad de regio defectos 2,1 eritro usando la integral promedio de los dos sitios de metilo característicos a 17.7 y 17.2 ppm:

10
$$P21e = (Ie6 + Ie8) / 2$$

Se cuantificó la cantidad de propeno primario inserto en 1,2, con base en la región metilo con corrección emprendida para sitios incluidos en esta región, no relacionados con una inserción primaria y para sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$P12 = ICH3 + P12e$$

15 Se cuantificó la cantidad total de propeno, como la suma de propeno inserto primario y todos los otros regio defectos presentes:

$$P_{total} = P12 + P21e$$

Se calculó el porcentaje molar de regio defectos 2,1 eritro respecto a todo el propeno:

$$[21e] \text{ en \% molar} = 100 * (P21e / P_{total})$$

20 Para copolímeros se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Con los regio defectos también se observó (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) que se requería corrección para la influencia de tales defectos en el contenido de comonomero.

25 Se cuantificó la fracción molar de etileno en el polímero, usando el método de Wang et. al (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000)) mediante la integración de señales múltiples a través de toda la región espectral de un espectro $^{13}C\{^1H\}$ adquirido usando condiciones definidas. Este método fue elegido por su exactitud, naturaleza robusta y habilidad para tener en cuenta la presencia de regio-defectos, cuando fuera necesario.

30 Se ajustaron ligeramente regiones integrales para incrementar la aplicabilidad a un rango más amplio de contenido de comonomero.

Se calculó el porcentaje molar de incorporación de comonomero en el polímero, a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$E [\text{en \% molar}] = 100 * fE$$

35 Se calculó el porcentaje de incorporación de comonomero en el polímero a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28.05) / ((fE * 28.05) + ((1-fE) * 42.08))$$

40 Se determinó la distribución de secuencia de comonomero al nivel de tríada usando el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150 mediante la integración de señales múltiples a través de toda la región espectral de un espectro $^{13}C\{^1H\}$ adquirido usando condiciones definidas. Este método fue elegido por su naturaleza robusta. Se ajustaron ligeramente regiones integrales para incrementar la aplicabilidad en un rango más amplio de contenidos de comonomero.

Se calculó el porcentaje molar de una secuencia de tríada de comonomero dada en el polímero, a partir de la

fracción molar determinada por el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) de acuerdo con:

$$XXX [\text{en \% molar}] = 100 * f_{XXX}$$

5 Se calculó la fracción molar de incorporación de comonomero en el polímero, como se determina a partir de la distribución de secuencia de comonomero al nivel de tríada, a partir de la distribución de tríada usando relaciones necesarias conocidas (Randall, J. *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 2010):

$$f_{XEX} = f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP}$$

$$f_{XPX} = f_{PPP} + f_{EPP} + f_{EPE}$$

donde PEE y EPP representa la suma de las secuencias reversibles PEE/EEP y EPP/PPE respectivamente.

10 Se cuantificó la aleatoriedad de la distribución de comonomero, como la cantidad relativa de secuencias aisladas de etileno comparadas con todo el etileno incorporado. Se calculó la aleatoriedad de la distribución de secuencia de tríada usando la relación:

El porcentaje molar de incorporación de comonomero fue calculado a partir de la fracción molar.

Se calculó el porcentaje en peso de incorporación de comonomero, a partir de la fracción molar. Cálculo de contenido de comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$15 \quad \frac{C(R-PP)}{w(R-PP2)} = C(R-PP2)$$

en la que

w(R-PP2) es la fracción en peso [en % molar] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),

20 C(R-PP) es el contenido de comonomero [en % molar] del copolímero de polipropileno (R-PP) obtenido después del segundo reactor de polimerización (R-2), es decir la mezcla de la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),

C(R-PP2) es el contenido calculado de comonomero [en % molar] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

Rata de flujo en fundido (MFR)

25 Se miden las ratas de flujo en fundido con una carga de 2.16 kg (MFR₂) a 230 °C. La rata de flujo en fundido es aquella cantidad de polímero en gramos que el aparato de prueba estandarizada a ISO 1133 extrude dentro de 10 minutos a una temperatura de 230 °C bajo una carga de 2.16 kg.

Cálculo de rata de flujo en fundido MFR₂ (230 °C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$MI_b = (w_1 \cdot MI_1^{-0.0965} + w_2 \cdot MI_2^{-0.0965})^{-\frac{1}{0.0965}}$$

30 donde w es la fracción en peso de la fracción de polímero en el copolímero de polipropileno (R-PP), MI es el índice de fusión MFR₂ y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla total, la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente.

El peso molecular promedio numérico (M_n), peso molecular promedio ponderado (M_w) y polidispersidad (M_w/M_n) son determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

35 El peso molecular promedio ponderado M_w y la polidispersidad (M_w/M_n), en la que M_n es el peso molecular promedio numérico y M_w es peso molecular promedio ponderado) son medidos por un método basado en ISO 16014-1:2003 y ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 columnas de gel TSK (GMHXL-HT) de TosohHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizadas con 200 mg/L de 2,6-di tert butil-4-metil-fenol) como solvente a 145 °C y a una rata de flujo constante de 1 mL/min. Se inyectaron 216.5 µL de solución de muestra para cada análisis. Se calibró el conjunto de
40 columna usando calibración relativa con 19 estándares estrechos MWD de poliestireno (PS) en el intervalo de 0.5

kg/mol a 11 500 kg/mol y un conjunto de estándares amplios de polipropileno bien caracterizados. Todas las muestras fueron preparadas disolviendo 5-10 mg de polímero en 10 mL (a 160 °C) de TCB estabilizado (el mismo como fase móvil) y manteniendo por 3 horas con agitación continua antes de colocar la muestra dentro del instrumento GPC.

- 5 La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XCS, % en peso): se determina la cantidad de polímero soluble en xileno a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

10 Análisis de DSC, temperatura de fusión (T_m) temperatura de cristalización (T_c): medidos con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) TA Instrument Q2000 sobre muestras de 5 a 7 mg. DSC es corrida de acuerdo con ISO 11357 / parte 3 / método C2 en un ciclo calor/frío/ calor con una rata de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225°C. Se determinan la temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) en el paso de enfriamiento, mientras la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) son determinados en la segunda etapa de calentamiento.

15 La temperatura de transición al vidrio T_g es determinada mediante análisis mecánico dinámico de acuerdo con ISO 6721-7. Las mediciones son realizadas en modo torsión sobre muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm³) entre -100 °C y +150 °C con una rata de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

Prueba de tensión

20 Las pruebas de tensión son ejecutadas de acuerdo con ISO 527-2 a +23 °C sobre especímenes moldeados por inyección (tipo 1B, espesor de 4 mm) preparadas mediante moldeo por inyección en línea con ISO 1873-2. El módulo de tensión (módulo E) fue calculado de la parte lineal de dichos resultados de prueba de tensión, conduciendo aquella parte de la medición con una rata de elongación de 5 mm/min. Para la determinación del esfuerzo de tensión en rendimiento (en MPa), deformación de tensión en rendimiento (en %), fuerza de tensión (en MPa), deformación de tensión a fuerza de tensión (en %), esfuerzo de tensión en ruptura (en MPa) y deformación de tensión en la ruptura (en %), se continuó la prueba de tensión mencionada anteriormente de acuerdo con ISO 527-2 a +23 °C con una rata de elongación de 50 mm/min, hasta que el espécimen se rompió.

25 La temperatura de ablandamiento Vicat A es la temperatura a la cual un espécimen de prueba es penetrado hasta una profundidad de 1 mm por una aguja con extremo plano con una sección transversal circular o cuadrada de 1 mm². La temperatura de ablandamiento Vicat A es medida de acuerdo con ISO 306 usando especímenes de prueba moldeados por inyección (80 x 10 x 4 mm³) usando una carga de prueba de 10 N, como se describe en EN ISO 1873-2.

30 El esfuerzo en rendimiento (N/mm²) fue obtenido a partir de las curvas registradas de fuerza (N) versus la relación de estiramiento (λ), tomada durante cada experimento de estiramiento. Se reportan las fuerzas registradas en dirección de máquina (MD). Las fuerzas en dirección transversal fueron idénticas, debido al paso de estiramiento simultáneo equibiaxial. El primer máximo de fuerza local de la curva (aproximadamente a una relación de estiramiento $\lambda = 1.37$) fue tomado como la fuerza de rendimiento. El esfuerzo de rendimiento fue calculado dividiendo la fuerza de rendimiento por la sección transversal inicial no deforme del espécimen: esfuerzo de rendimiento = (fuerza/área) x 5; área= 0.750x70mm. El factor 5 en el cálculo responde por el hecho de que de 5 broches que estiraban la película en una dirección, sólo 1 broche registró la fuerza.

B. Ejemplos

40 Los copolímeros de polipropileno de los ejemplos IE1 y IE2 de la invención han sido producidos en una planta piloto Borstar PP en un proceso de polimerización de dos pasos, iniciando con polimerización en un reactor de bucle en fase de masa, seguido por polimerización en un reactor en fase gaseosa, ajustando los parámetros como se describe en la tabla 1 a. El catalizador usado en el proceso de polimerización para el copolímero de propileno de los ejemplos IE1 y IE2 de la invención, fue el catalizador descrito en el documento WO 2010/009827 A1 páginas 30 a 31. TEAL era trietil aluminio y el donante externo fue dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS).

45 Los copolímeros de propileno de los ejemplos CE1, CE3 y CE4 comparativos han sido producidos en una planta piloto Borstar PP en un proceso de polimerización de dos pasos, iniciando con polimerización en un reactor de bucle en fase de masa seguido por polimerización en un reactor en fase gaseosa, ajustando los parámetros como se describe en la tabla 1b. El catalizador usado en el proceso de polimerización para el copolímero de propileno de los ejemplos comparativos CE1, CE3 y CE4 fue el catalizador descrito en el documento WO 2010/009827 A1 páginas 30 a 31. TEAL fue trietil aluminio y el donante externo fue dicitlopentaldimetoxisilano (DCPDMS).

Es ejemplo comparativo CE2 el propileno comercial T03DB de Borealis Poliolefine GmbH, Austria.

En las tablas 1a y 1b se indican la relación TEAL a donante externo (TEAL/donante), la relación TEAL a titanio (TEAL/Ti), la relación donante externo a titanio (donante/Ti) y las condiciones de polimerización.

Tabla 1a: Preparación de copolímeros de propileno de la invención (R-PP)

		IE1	IE2
Donante			
TEAL/Ti	[mol/mol]	130	130
TEAL/Donante	[mol/mol]	130	130
Donor/Ti	[mol/mol]	1,0	1,0
LOOP (R-PP1)			
tiempo	[min]	20	20
temperatura	[°C]	80	80
división	[% en peso]	50	50
C2	[en % molar]	0	0
MFR ₂	[g/10']	7,0	4,0
H2/C3	[mol/kmol]	0,64	0,37
presión	[bar]	53	53
XCS	[% en peso]	5,3	5,3
mmmm	[%]	90,3	90,3
2,1e	[%]	0	0
GPR1 (R-PP2)			
tiempo	[min]	120	120
temperatura	[°C]	75	75
división	[% en peso]	50	50
C2	[en % molar]	0,9	0,9
MFR ₂	[g/10']	1,1	2,0
H2/C3	[mol/kmol]	1,8	5,0
presión	[bar]	19	19

Tabla 1b: Preparación de homopolímero comparativo de propileno

		CE1	CE3	CE4
Donante		D	D	D
TEAL/Ti	[mol/mol]	130	95	95
TEAL/Donante	[mol/mol]	130	50	50
Donante/Ti	[mol/mol]	1	1,8	1,8
LOOP (R-PP1)				
tiempo	[min]	20	20	20
temperatura	[°C]	75	80	80
división	[% en peso]	50	40	40
MFR ₂	[g/10']	7	1	1
C2	[% molar]	0,0	0,3	0,75

		CE1	CE3	CE4
H2/C3	[mol/kmol]	0,64	0,25	0,21
presión	[bar]	53	53	53
XCS	[% en peso]	6,5	2,6	3,6
mmmm	[%]	90,3	94,9	92,5
2,1 e	[%]	0	0	0
GPR1 (R-PP2)				
tiempo	[min]	120	120	120
temperatura	[°C]	75	75	75
división	[% en peso]	50	60	60
C2	[% molar]	0,0	0,3	0,3
MFR ₂	[g/10']	1,8	6,5	10,7
H2/C3	% molar	1,300	42	0,02
presión	[bar]	19	19	19

Tabla 2a: Propiedades de copolímeros de propileno de la invención

		IE1	IE2
C2	[en % molar]	0,45	0,45
XCS	[% en peso]	6,1	5,0
MFR ₂	[g/10']	2,6	3,2
MWD	[-]	4,6	4,1
T _m	[°C]	160,5	161,1
T _c	[°C]	113,5	122
Vicat A	[°C]	150,3	151,4
2,1 e	[%]	0	0
mmmm	[%]	90,3	90,3
T _g	[°C]	-3	-2
EM	[MPa]	1429,6	1552
EB	[%]	120,3	130,9

Tabla 2b: Propiedades de copolímeros de propileno comparativas

		CE1	CE2	CE3	CE4
C2	[en % molar]	0,0	0,0	0,3	0,3
XCS	[% en peso]	4,2	5,4	2,2	3,3
MFR ₂	[g/10']	3,4	3,08	2,9	4,4
MWD	[-]	4,5	5,5	4,6	4,1
T _m	[°C]	163,8	161,7	161,5	161,2
T _c	[°C]	124,2	111,9	118,5	117,1

		CE1	CE2	CE3	CE4
Vicat A	[°C]	154,8	154,7	154,5	152,2
2,1 e	[%]	0	0	0	0
m m m m	[%]	90,3	92,7	94,9	92,5
Tg	[°C]	0	-2	2	1
EM	[MPa]	1750	1575	1697	1654
EB	[%]	80	226,1	69,3	95,5
DM	DCPDMS				
n.a.	no analizado				
Tm	temperatura de fusión				
Tc	temperatura de cristalización				
Vicat A	punto de ablandamiento Vicat A				
2,1 e	región defectos 2,1 eritro				
m m m m	secuencias de pentada isotáctica (m m m m) (comportamiento isotáctico)				
Tg	temperatura de transición del vidrio				
EM	módulo de elongación				
EB	elongación en la ruptura				

Preparación de película de BOPP

5 Se obtuvieron películas de BOPP mediante estiramiento biaxial de especímenes cuadrados (9x9 cm), espesor de 750 µm, cortados de una muestra de película fundida. Las películas fundidas fueron preparadas mediante extrusión del polímero en un extrusor de tornillo gemelo a través de un dado de rendija y apagando el fundido sobre un rodillo de enfriamiento (CR), semiinmerso en un baño de agua (WB). La temperatura de salida del fundido (temperatura del dado) fue 240°C. El rodillo de enfriamiento y el baño de agua fueron mantenidos a 24°C y 20°C respectivamente. El espesor de las películas fundidas fue 750 µm, logrado usando una brecha de dado de 10 mm y extendiendo el fundido por un factor de 13. Simultáneamente, se realizó estiramiento equibiaxial de los 10 especímenes sobre un aparato de estiramiento de laboratorio Karo IV, suministrado por Brückner Maschinenbau GmbH. El área para calibre estirado fue 7x7 cm. Se aplicó una tasa de deformación nominal de 400 % para estirar los especímenes a 145 °C, 150 °C y 155 °C después de un tiempo de precalentamiento de 60 segundos a la temperatura de estiramiento. La relación de estiramiento fue 7x7.

Tabla 3: Tensión a 145°C de una película de copolímero de propileno orientado biaxialmente

		IE1	IE2	CE1	CE2	CE3	CE4
tensión	[N/mm ²]	3,59	3,89	5,27	3,54	4,91	4,19

15

Tabla 4: Tensión a 150°C de una película de copolímero de propileno orientado biaxialmente

		IE1	IE2	CE1	CE2	CE3	CE4
tensión	[N/mm ²]	2,60	2,77	3,85	2,52	3,53	3,07

Tabla 5: Tensión a 155°C de una película de copolímero de propileno orientado biaxialmente

		IE1	IE2	CE1	CE2	CE3	CE4
tensión	[N/mm ²]	1,60	1,99	2,88	1,79	2,39	1,99

20

REIVINDICACIONES

1. Polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) que comprende un copolímero de polipropileno (R-PP) que tiene
- (a) un contenido de comonomero en el intervalo de 0.1 a 3.0 % molar basado en el peso del copolímero de polipropileno (R-PP), en el que el comonomero es etileno,
- 5 (b) una rata de flujo en fundido MFR_2 (230 °C) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 1.0 a 10.0 g/10 min,
- (c) una temperatura de fusión T_m de más de 150.0 °C y
- (d) un comportamiento isotáctico no mayor a 92.0 % medido de acuerdo con una espectroscopía ^{13}C -RMN.
2. Polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero de polipropileno (R-PP) está en el intervalo de 1.0 a 10.0 % en peso.
- 10 3. Polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de polipropileno (R-PP) tiene
- (a) un punto de ablandamiento Vicat A inferior a 154.0 °C medido de acuerdo con ISO 306 y/o
- (b) una distribución de peso molecular (MWD) en el intervalo de 3.0 a 100.
- 15 4. Polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho copolímero de polipropileno (R-PP) comprende dos fracciones, una primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), en la que dicha primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) difiere de dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) en la
- 20 (a) la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) tiene una rata de flujo en fundido mayor que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).
5. Polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) tiene una rata de flujo en fundido mayor que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).
6. Polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de acuerdo con la reivindicación 5, en el que
- 25 (a) la primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) satisfacen conjuntamente la inecuación (Ia),

$$\frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \geq 1.5 \quad (Ia)$$

en la que

30 MFR (R-PP1) es la rata de flujo en fundido MFR_2 (230°C) [g/10 min] de la primera fracción de homopolímero de propileno (RPP1) y

MFR (R-PP2) es la rata de flujo en fundido MFR_2 (230°C) [g/10 min] de la segunda fracción de copolímero de propileno (RPP2).

y/o

35 (b) el copolímero de polipropileno (R-PP) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) satisfacen conjuntamente la inecuación (IIa)

$$\frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP)} \geq 1.3 \quad (IIa)$$

en la que

MFR (R-PP) es la rata de flujo en fundido MFR_2 (230°C) [g/10 min] del copolímero de polipropileno (R-PP) y

40 MFR (R-PP1) es la rata de flujo en fundido MFR_2 (230°C) [g/10 min] de la primera fracción de homopolímero de propileno (RPP1).

7. Polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de acuerdo con la reivindicación 4 a 6, en el que
- (a) el comonomero para la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) es seleccionado de etileno, α olefina C₄ a C₁₂, y mezclas de ellos y/o
- 5 (b) la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonomero en el intervalo de más de 0.1 a 6.0 % molar.
8. Un proceso para la preparación de un polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende los pasos de
- (a) preparación de un copolímero de polipropileno (R-PP)
- (b) preparación de una película que comprende el copolímero de polipropileno (R-PP)
- 10 (c) orientación biaxial de la película.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8 en la que el copolímero de polipropileno (R-PP) comprende una primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), donde dicho copolímero de polipropileno (R-PP) es polimerizado en un proceso de polimerización secuencial que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie, en el que dicho proceso comprende los pasos de
- 15 (a) polimerización en un primer reactor (R-1) de
- (a1) propileno obteniendo de ese modo dicha primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1),
- (b) transferencia de dicha primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) y comonomeros que no reaccionaron del primer reactor (R-1) a un segundo reactor (R-2),
- (c) alimentación a dicho segundo reactor (R-2) de
- 20 (c1) propileno y
- (c2) etileno,
- (d) polimerización en dicho segundo reactor (R-2) y en la presencia de dicha primera fracción de homopolímero de propileno (R-PP1) de
- (d1) propileno y
- 25 (d2) etileno
- obteniendo dicha segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), es decir obteniendo dicho copolímero de polipropileno (RPP) que comprende la primera fracción homopolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),
- en el que la polimerización tiene lugar en presencia de un sistema de catalizador sólido (SCS), donde dicho sistema de catalizador sólido (SCS) comprende
- 30 (i) un metal de transición (TM) seleccionado de uno de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente grupo 4 de la tabla periódica (IUPAC), incluso más preferiblemente Ti,
- (ii) un metal que es seleccionado de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente Mg,
- (iii) un donante interno de electrones (ID)
- 35 (iv) un cocatalizador (Co), como un compuesto de aluminio, y
- (v) un donante externo (ED), como un compuesto de organosilano, especialmente un compuesto de hidrocarbiloxi silano.
10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el sistema de catalizador sólido (SCS) comprende un cocatalizador (Co) y un metal de transición (TM) en la relación molar [(Co)/(TM)] por encima de 95.
- 40 11. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, en el que el sistema de catalizador sólido (SCS) comprende un cocatalizador (Co) y un donante externo (ED) en la relación molar [(Co)/(ED)] por encima de 50.
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 9 a 11, en el que el sistema de

catalizador sólido (SCS) comprende un donante externo (ED) y un metal de transición (TM) en la relación molar [(ED)/(TM)] por debajo de 10.